

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-271259

⑬ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和61年(1986)12月1日
C 07 C 93/14		7162-4H	
89/00			
// B 01 J 23/04		7059-4G	
27/232		7059-4G	
31/02	1 0 1	7158-4G	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの製造方法

⑯ 特 願 昭60-113237

⑰ 出 願 昭60(1985)5月28日

⑱ 発 明 者	山 口	桂 三 郎	川崎市高津区上作延600-1
⑱ 発 明 者	吉 川	幸 宏	逗子市久木4-10-8
⑱ 発 明 者	杉 本	賢 一	横浜市戸塚区飯島町2882
⑱ 発 明 者	田 辺	良 満	横浜市戸塚区飯島町2070
⑱ 発 明 者	山 口	彰 宏	鎌倉市材木座1-13-24
⑰ 出 願 人	三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) ハイドロキノンと

-ジニトロベンゼンを塩基の存在下、非プロトン性極性溶剤を用いて縮合させたのち、還元することを特徴とする1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの新規な製造方法に関する。

更に詳しくは、ハイドロキノンと

-ジニトロベンゼンを塩基の存在下、非プロトン性極性溶剤を用いて縮合させたのち、還元することを特徴とする1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの製造方法に関する。

この1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベン

ゼンは、耐熱性高分子、特にポリアミド、ポリアミドイミドおよびポリイミドの原料となる重要な化合物である。例えば、このジアミンモノマーとテトラカルボン酸無水物からなるポリイミド樹脂は、液晶表示素子または溶融可能なポリイミドとして開発されている(特開昭55-156917、特開昭59-170122など)。

(従来の技術)

従来、この1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの製造方法は、

-アミノフェノールと

-ジプロモベンゼンを塩化第1銅触媒の存在下、ピリジン溶剤中で縮合させて、収率42%で製造されている例のみが知られている。(特開昭59-170122)

しかしながら、この方法は原料が高価であり、なおかつ収率が低いので経済的ではない。さらに、ピリジンのような取り扱い難い溶剤を使用するために、回収等に注意が必要であり、大量に副生する残渣の無公害化と併せ、工業的に実施するのは困難である。

後に詳しく説明する本発明の方法は、*m*-ジニトロベンゼンとハイドロキノンから1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを誘導する方法に関するものである。

従来、芳香族ニトロ化合物において、*o*-または*p*-位の電子吸引性基により活性化されているニトロ基をアルコール類またはフェノール類により置換する反応が多数知られている(例えば、H. M. Rellesら、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 2441(1977); J. R. Beckら、J. Org. Chem., 39, 1839(1974); T. Takekoshiら、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3069(1980)などの論文およびJ. R. Beck, Tetrahedron, 34, 2057(1978)の総説がある)。しかしながら、*m*-ジニトロベンゼンのように活性化されていないニトロ基の反応に関しては、専らアルコール類による置換反応の例が幾つか知られているにすぎない。

例えば、(1)*m*-ジニトロベンゼンとナトリウムメトキシドとをヘキサメチルホスホトリアミド

フェニルアルキルエーテルを製造する方法も報告されている(特開昭58-180461、同59-25353および同59-44343)。

一方、*m*-ジニトロベンゼンのフェノール類による置換反応に関しては、従来、大環状ポリエーテルの存在下、極性有機溶媒中、*m*-ジニトロベンゼンとフェノール類のアルカリ金属塩とを反応させて3-ニトロジフェニルエーテル類を製造する方法が知られているにすぎない(特開昭54-39030)。

しかしながら、この場合には、高価で毒性のあるクラウンエーテルのような特殊な試薬を反応促進剤として用いる必要があり、しかもその回収が困難であるという欠点を有している。このように、*m*-ジニトロベンゼンのフェノール類による置換反応はアルコール類の場合に比べてかなり困難なことが予想され、工業的に考えられる通常の条件下には従来例がなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

このように、公知技術より判断して、本発明の

(HMPA)溶媒中、25℃で16時間反応させ*m*-ニトロアニソールを製造する方法(N. Kornblumら、J. Org. Chem., 41, 1560(1976))、

(2)大環状ポリエーテルの存在下、極性有機溶媒中、*m*-ジニトロベンゼンとアルカリ金属のアルコキシドとを反応させ、*m*-ニトロフェニルアルキルエーテルを製造する方法(豊田ら、特開昭54-39030)、

(3)*m*-ジニトロベンゼンとナトリウム・メトキシドとをクロルベンゼン中、相間移動触媒の存在下に反応させ、*m*-ニトロアニソールを製造する方法(F. Montanariら、Chem. & Ind., 1982, 412)が知られている。しかしながら、これらはHMPAやクラウンエーテル類のような特殊で高価な化合物を用いるので、一般的な反応とはいえない。

また、最近、これらの改良方法として、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸三アルカリ金属塩又は炭酸ガスの存在下に*m*-ジニトロベンゼンとアルコール類とを反応させて、*m*-ニトロ

課題は*m*-ジニトロベンゼンとフェノール類との縮合反応による3-ニトロジフェニルエーテル類の製造例から予想される困難さを克服して、殊に2個の水酸基を有するハイドロキノンと*m*-ジニトロベンゼンとを縮合させて1,4-ビス(3-ニトロフェノキシ)ベンゼンを製造し、これを還元して有用なポリイミド樹脂等の原料となる1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを安価に提供することである。

(問題点を解決するための手段)

この本発明の課題を解決するために、本発明者らは、鋭意検討した結果、ハイドロキノンと*m*-ジニトロベンゼンを塩基と非プロトン性極性溶剤を用いて縮合すれば、1,4-ビス(3-ニトロフェノキシ)ベンゼンが収率よく得られ、これを還元することにより、目的物の1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンが容易に製造できることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明の方法は、ハイドロキノンと*m*-ジニトロベンゼンを塩基の存在下、非プロト

ン性極性溶剤を用いて縮合させたのち、還元することを特徴とする1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの製造方法に関する。

本発明の方法は、ハイドロキノンとm-ジニトロベンゼンを塩基の存在下、非プロトン性極性溶剤中で縮合して中間体化合物の1,4-ビス(3-ニトロフェノキシ)ベンゼンを製造する反応(以下、第1段の反応という)と、更にこの中間体化合物を還元して目的物の1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを製造する反応(以下、第2段の反応という)より成る。

第1段の反応において、原料のハイドロキノンに対するm-ジニトロベンゼンの使用量は、通常、2倍モル以上使用するが、好ましくは2.4~3倍モルの範囲で使用するのが反応および経済性を考慮すると都合がよい。この反応で使用する塩基は、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩およびアルコキシド類であり、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、重炭酸

カリウム、重炭酸ナトリウム、カリウムイソプロポキシド、ナトリウムメトキシド等が挙げられる。これらのうち、炭酸カリウム、重炭酸カリウムが特に好ましく使用される。

塩基の使用量は特に制限はなく、通常原料のハイドロキノンに対して2~5当量あればよく、好ましくは2.5~3.5当量で十分である。

反応溶剤としては、非プロトン性極性溶剤を使用する。具体的には、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンおよびヘキサメチルホスホトリアミド等が挙げられる。

これら溶剤の使用量は特に限定されないが、通常、原料に対して1~10重量倍で十分である。

反応温度は、通常、60~200℃、好ましくは110~150℃の範囲である。

この第1段の反応における一般的な実施態様としては、原料の装入方法など特に制限はなく、所

定量のm-ジニトロベンゼン、ハイドロキノン、塩基および非プロトン性極性溶剤を装入し、窒素ガス等の不活性ガス気流中で反応させる。

反応の終点は、ガスクロマトグラフィーまたは高速液体クロマトグラフィー等で決定できる。反応終了後、溶剤を留去した後、あるいは反応液をそのまま水中に排出すると中間体化合物の粗製品が得られ、この粗製品は再結晶などにより精製することができる。

なお、この第1段の反応では、4級アンモニウム塩、4級リン塩、クラウンエーテルのような大環状ポリエーテル、ク립テートのような含窒素大環状ポリエーテル、含窒素鎖状ポリエーテル、ポリエチレングリコールおよびそのアルキルエーテルのような相間移動触媒、銅粉および銅塩などを反応促進剤として加えてもよい。

第2段の反応で用いられる還元方法は特に制限はなく、通常、ニトロ基をアミノ基に還元する方法(例えば、新実験化学講座、15巻、酸化と還元〔II〕、丸善(1977))を適用できるが、工業的に

は接触還元またはヒドラジン還元が好ましい。

接触還元の場合、使用される還元触媒としては、一般に接触還元用に用いられている金属触媒、例えばニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、コバルト、銅などを使用することができる。工業的にはパラジウム触媒を使用するのが好ましい。

これらの触媒は、金属の状態でも使用することができるが、通常は、カーボン、硫酸バリウム、シリカゲル、アルミナ、セライトなどの担体表面に担持させて用いたり、また、ニッケル、コバルト、銅などはラネー触媒としても用いられる。触媒の使用量は特に制限はないが、原料の1,4-ビス(3-ニトロフェノキシ)ベンゼンに対して、金属として0.01~10重量%の範囲であり、通常、金属の状態で使用する場合は2~8重量%、担体に担持させた場合では0.1~5重量%の範囲である。反応溶媒としては、反応に不活性なものであれば特に限定されるものでなく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコ

ール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ等のエーテル類が好んで用いられ、場合によってはヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類およびN,N-ジメチルホルムアミド等も使用できる。なお、水と混和しない反応溶媒を使用した際に、反応の進行が遅い場合は四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩のような一般に使用されている相間移動触媒を加えることによって速めることができる。溶媒の使用量は、原料を懸濁させるかあるいは完全に溶解させるに足る量で十分であり特に限定されないが、通常、原料に対して0.5~10重量倍で十分である。

反応温度は、特に限定はない。一般的には20

度を用いることができる。反応温度は特に限定はなく、一般的には20~150℃の範囲、特に40~100℃が好ましい。

反応は、通常、原料を溶媒に溶解または懸濁させた状態で触媒を加え、ついで攪拌下に所定の温度でヒドラジンを滴下して還元反応を行なう。反応の終点は薄層クロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィーなどにより決定できる。

反応終了後、反応液を熱処理して触媒を除去した後、必要に応じて溶媒を留去すると目的とする1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの粗製品が得られる。この粗製品は再結晶あるいは塩酸塩として単離することにより精製することができる。

#### (作用および効果)

本発明の方法は、m-ジニトロベンゼンやハイドロキノンのような安価な原料と汎用の非プロトン性極性溶剤を使用して、有用なポリマーの原料となる1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを製造する方法である。この方法では、従来

~200℃の範囲、特に20~100℃が好ましい。また、反応圧力は、通常、常圧~50 kg/cm<sup>2</sup>程度である。

反応は、通常、原料を溶媒に溶解もしくは懸濁させた状態で触媒を加え、ついで攪拌下に所定の温度で水を導入して還元反応を行なう。反応の終点は水素吸収量によっても、あるいは薄層クロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィーなどによっても決定できる。

一方、ヒドラジン還元の場合には、ヒドラジンを通常、理論量に対して少過剰で良く、好ましくは1.2~2倍量用いて還元反応を実施する。

触媒としては、一般に接触還元用に用いられている前記の金属触媒を使用する。工業的には、パラジウム/カーボン、白金/カーボンまたは塩化第2鉄を活性炭に吸着させた触媒が好ましい。触媒の使用量は特に制限はなく、通常、原料の1,4-ビス(3-ニトロフェノキシ)ベンゼンに対して、金属として0.01~30重量%の範囲である。

反応溶媒としては、接触還元の場合と同様の溶

媒を用いることができる。反応温度は特に限定はなく、一般的には20~150℃の範囲、特に40~100℃が好ましい。

反応は、通常、原料を溶媒に溶解または懸濁させた状態で触媒を加え、ついで攪拌下に所定の温度でヒドラジンを滴下して還元反応を行なう。反応の終点は薄層クロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィーなどにより決定できる。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明する。

#### 実施例1

攪拌装置、温度計および還流冷却器を備えた反応器にm-ジニトロベンゼン21g(0.125モル)、ハイドロキノン5.5g(0.05モル)、無水炭酸カリウム13.8g(0.1モル)およびジメチルスルホキシド100mlを装入し、窒素ガスを通気させながら攪拌下で反応を行なった。

反応は、温度130~135℃で7時間行なった。反応終了後、水300mlに投入して茶褐色の結晶

を析出させた。これを濾過、乾燥したのち、ベンゼン 100 ml で加熱溶解させ不溶物を熱濾過して除いた。

この濾過液を濃縮すると茶褐色の結晶が析出し、これを濾過して熱メタノールで洗浄後、乾燥して 1.03 g の 1,4-ビス(3-ニトロフェノキシ)ベンゼンを得た(収率 58.5%)。

これをベンゼンで再結晶して純粋な 1,4-ビス(3-ニトロフェノキシ)ベンゼンの茶褐色プリズム晶の結晶を得た。

融点は 158~160℃で元素分析の結果は次のとおりである。

元素分析 (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )			
	C	H	N
計算値(%)	61.37	3.43	7.95
測定値(%)	61.74	3.39	8.03

次に、攪拌装置、温度計を備えた密閉型還元反応器に上記 1,4-ビス(3-ニトロフェノキシ)ベンゼン 7 g (0.02 モル)、5% Pd/C 触媒 0.1 g およびイソプロパノール 25 ml を装入し、

℃で 9 時間反応させた。反応終了後、エバポレーターにより溶剤の大部分を回収し、水に投入して茶褐色の結晶を析出させた。これを濾過、乾燥して実施例 1 と同様にベンゼンで抽出したのち、濃縮、熱メタノール洗浄により 3.72 g の中間体化合物を得た(収率 52.8%)。

この中間体化合物 7 g に対して 10% Pt/C 触媒 0.3 g およびジオキサン 20 ml を使用し、実施例 1 と同様に還元を行なった。還元終了後、濾過して触媒を除き、濾液に水 10 ml を加え放冷すると結晶が析出した。濾過、水洗後乾燥して 4.9 g の 1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを得た(収率 83.8%)。

融点 96.5~99℃。

#### 実施例 3

溶剤に N,N'-ジメチルホルムアミドを使用し、触媒として銅粉 0.1 g 加え反応時間を 5 時間とした以外は実施例 1 と同様に行ない 9.3 g の 1,4-ビス(3-ニトロフェノキシ)ベンゼンを得た。この中間体化合物を塩化第二鉄 0.1 g、活性炭

微しく攪拌しながら水素ガスを導入した。

反応温度 60~70℃で 4 時間行なったところ

2700 ml の水素を吸収し、これ以上の吸収が認められなくなったので反応を終了した。反応終了後、同温度でただちに熱濾過し、放冷すると白色針状晶の 1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンが析出した。濾過、洗浄後乾燥して 5.35 g の目的物を得た(収率 91.5%)。

融点は 98~100℃で元素分析の結果は次のとおりであった。

元素分析 (C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )			
	C	H	N
計算値(%)	73.95	5.52	9.58
測定値(%)	73.9	5.55	9.61

#### 実施例 2

反応器に m-ジニトロベンゼン 10.08 g (0.06 モル)、ハイドロキノン 2.2 g (0.2 モル)、炭酸水素カリウム 6.0 g (0.6 モル) および 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 500 ml を装入し、窒素ガスを通気させながら温度 135~138

℃ およびメチルセロソルブ 35 ml とともに反応器に装入し、温度 100~105℃でヒドラジン水和物 5 g を 2 時間で滴下した。ひきつづき同温度で 3 時間反応を行なって終了した。ただちに濾過して触媒等を除き、水 20 ml を加えて放冷すると結晶が析出した。これを濾過、水洗後乾燥して 5.8 g の 1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを得た(通算収率 39.7%)。

融点 96~99℃。

特許出願人 三井東圧化学株式会社